

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Dezember 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/100452 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61L 27/04**,
27/58

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06375

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Juni 2002 (11.06.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 28 100.5 11. Juni 2001 (11.06.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MEDIZINISCHE HOCHSCHULE HANNOVER** [DE/DE]; Carl-Neuberg-Str. 1, 30625 Hannover (DE). **UNIVERSITÄT HANNOVER** [DE/DE]; Welfengarten 1, 30167 Hannover (DE). **TIERÄRZTLICHE HOCHSCHULE HANNOVER** [DE/DE]; Bünteweg 2, 30559 Hannover (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MEYER-LINDENBERG, Andrea** [DE/DE]; Sehnder Str. 27, 31275 Lehrte (DE). **WINDHAGEN, Henning** [DE/DE]; Arnswardtstr. 23, 30151 Hannover (DE). **WITTE, Frank** [DE/DE]; Widemannstr. 17, 30625 Hannover (DE). **NIEMEYER, Matthias** [DE/DE]; Hertzstr. 12, 30163 Hannover (DE). **KAESE, Volker** [DE/DE]; Drotestr. 23, 30161 Hannover (DE).

(74) Anwälte: **LICHTI, Heiner** usw.; Postfach 41 07 60, 76207 Karlsruhe (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i) für alle Bestimmungsstaaten
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MEDICAL IMPLANT FOR THE HUMAN OR ANIMAL BODY

(54) Bezeichnung: MEDIZINISCHES IMPLANTAT FÜR DEN MENSCHLICHEN ODER TIERISCHEN KÖRPER

(57) Abstract: The invention relates to a medical implant for the human and animal body, consisting at least partly of a magnesium alloy. According to the invention, the magnesium alloy contains fractions of rare earth elements and lithium, as well as optionally yttrium and aluminium. Preferably, the magnesium alloy contains lithium in a proportion of 0.01 to 7 % by mass, aluminium in a proportion of 0.01 to 16 % by mass, optionally yttrium in a proportion of 0.01 to 7 % by mass and rare earth elements in a proportion of 0.01 to 8 % by mass.

(57) Zusammenfassung: Ein medizinisches Implantat für den menschlichen und tierischen Körper besteht zumindest teilweise aus einer Magnesiumlegierung. Dabei ist vorgesehen, daß die Magnesiumlegierung Anteile von Seltenerdmetallen und Lithium sowie gegebenenfalls von Yttrium und Aluminium enthält. Vorzugsweise enthält die Magnesiumlegierung Lithium in einem Anteil von 0,01 bis 7 mas%, Aluminium in einem Anteil von 0,01 bis 16 mas%, gegebenenfalls Yttrium in einem Anteil von 0,01 bis 7 mas% und Seltenerdmetalle in einem Anteil von 0,01 bis 8 mas%.



WO 02/100452 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Medizinisches Implantat für den menschlichen oder tierischen Körper

Die Erfindung betrifft ein medizinisches Implantat für den menschlichen oder tierischen Körper, das zumindest teilweise aus einer Magnesiumlegierung besteht.

5

Medizinische Implantate der genannten Art sind in verschiedenen Formen bekannt. Es kann sich dabei um Befestigungselemente für einen Knochen, beispielsweise Platten, Schrauben oder Nägel, um chirurgisches Nahtmaterial, um chirurgische Netze oder Folien oder auch um Prothesen oder Prothesenteile handeln. Üblicherweise bestehen zur Zeit verwendete Implantate aus korrosionsbeständigem Material wie Edelstahl oder Titan. Damit ist jedoch der Nachteil verbunden, daß die Implantate im Körper nicht degradiert werden und deshalb operativ entfernt werden müssen, wenn sie aus medizinischen Gründen nicht mehr notwendig sind, da es ansonsten zu Gegenreaktionen des Körpers kommen kann. Alternativ sind auch degradierbare Implantate aus Polymeren bekannt. Sie besitzen jedoch eine relativ geringe Festigkeit und

20 Duktilität.

Bereits seit Beginn des 20. Jahrhunderts ist es bekannt, daß Implantate aus Magnesium oder Magnesiumlegierungen ge-

wisse Vorteile mit sich bringen, da Magnesium leicht degradierbar ist. In dem Aufsatz "Magnesium Screw and Nail Transfixion in Fractures" von Earl D. McBride aus "Southern Medical Journal, 1938, Vol. 31, Nr. 5, S. 508 ff. ist die

5 Verwendung von Schrauben, Bolzen und Dübeln aus Magnesium bzw. Magnesiumlegierungen beschrieben. In der DE 197 31 021 A1 wird diese Idee wieder aufgegriffen, ohne jedoch auf die bekannten degradierbaren Implantate aus Magnesium oder Magnesiumlegierungen einzugehen. Die im Zusammenhang mit der

10 Knochenchirurgie beschriebenen Magnesiumlegierungen weisen jedoch den Nachteil auf, daß sie eine relativ große Gasmenge pro Zeiteinheit, insbesondere an Wasserstoff produzieren. Dadurch besteht die Gefahr, daß in dem mit einem entsprechenden Implantat versehenen Körper Gaskavernen entstehen, die für den Heilungsprozeß hinderlich sind, da sie

15 insbesondere das Gewebe und die Gewebeschichten voneinander trennen. Darüber hinaus zeigen die bekannten Magnesiumlegierungen einen ungleichförmigen Korrosionsangriff, der einen zuverlässigen Halt während des notwendigen Heilungs-

20 zeitraums nicht gewährleistet.

Auch chirurgisches Nahtmaterial aus Magnesium oder Magnesiumlegierungen ist seit langem bekannt, wie sich beispielsweise aus DE-PS 630 061, DE-PS 676 059, DE-PS 665 836 und

25 DE-PS 688 616 ergibt. Mit einem derartigen Nahtmaterial sind ebenfalls die oben genannten Nachteile hinsichtlich der Gasentwicklung und des ungleichmäßigen Korrosionsangriff gegeben.

30 Es ist ferner bekannt, Magnesium oder eine Magnesiumlegierung auf Implantate insbesondere aus Edelstahl aufzudampfen, da diese Stoffe zu einer rascheren Wiederherstellung des Knochens beitragen. Auch aus entsprechendem Material bestehende Prothesen oder Prothesenteile wurden bereits

35 verwendet. Um das Knochenwachstum zu fördern, können den

Legierungen Calcium und Cadmium zugeschlagen sein. Neben den bereits oben genannten Nachteilen ist insbesondere die Verwendung von Cadmium (Cd) problematisch, da es sich hierbei um ein toxisches Metall handelt, das nicht in den Körper gelangen sollte.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein medizinisches Implantat für den menschlichen oder tierischen Körper vorzusehen, das die vorgenannten Nachteile vermeidet und mit keinen oder nur geringen Nebenwirkungen im Körper degradierbar ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem medizinischen Implantat der genannten Art dadurch gelöst, daß die Magnesiumlegierung Anteile von Seltenerdmetallen und von Lithium enthält. Der in der Magnesiumlegierung enthaltene Seltenerdmetallanteil fängt den bei der Korrosion des Magnesiums entstehenden Wasserstoff ab. Durch die Beimischung der Seltenerdmetalle zur Magnesiumlegierung wird eine Kornfeinung erreicht, wodurch sich ein langsamer, kontinuierlicher und gut vorhersehbarer Korrosionsverlauf des entsprechenden Implantates im Körper einstellt. Auf diese Weise sind eine übermäßige Gasentwicklung und die Gefahr der Bildung von Gaskavernen bei der Degradierung des Implantates zuverlässig vermieden. Durch die lithiumabhängige Deckschichtkomponentenvermehrung wird ein sehr guter Korrosionsschutz der Magnesiumlegierung erreicht.

Das Zulegieren von Seltenerdmetallen zu Magnesiumbasislegierungen verbessert darüber hinaus deren mechanische Materialeigenschaften. Die erfindungsgemäße degradierbare Legierung zeichnet sich durch eine erhöhte Duktilität und eine gesteigerte Festigkeit bei gleichzeitig gutem Korrosionswiderstand im Vergleich zu den bekannten degradierbaren Magnesiumlegierungen für Implantate aus.

Erfindungsgemäß finden als Seltenerdmetalle vorzugsweise Cer und/oder Neodym und/oder Praseodym oder ein anderes Element der Ordnungszeichen 57 bis 71 des Periodensystems Verwendung. Dabei dürfte Cer zu bevorzugen sein, da es in natürlicher Weise im Körper und insbesondere im Knochen vorkommt.

In bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die Magnesiumlegierung enthält:

Lithium in einem Anteil von zumindest 0,01 mas% und bis zu 7 mas%,

Aluminium in einem Anteil von zumindest 0,01 mas% und bis zu 16 mas%,

gegebenenfalls Yttrium in einem Anteil von zumindest 0,01 mas% bis zu 7 mas% sowie

Seltenerdmetalle in einem Anteil von zumindest 0,01 mas% und bis zu 8 mas%.

Vorzugsweise ist die Magnesiumlegierung gemäß der Formel $MgLi_4Al_4SE_2$ mas% (= 4 mas% Li + 4 mas% Al + 2 mas% SE + Rest Basiselement Mg) zusammengesetzt, wobei SE ein Seltenerdmetall ist. Alternativ kann die Magnesiumlegierung auch gemäß der Formel $MgY_4SE_3Li_{2,4}$ mas% zusammengesetzt sein, wobei SE ebenfalls ein Seltenerdmetall ist. Das Seltenerdmetall, beispielsweise Cer, verbessert die mechanischen und korrosiven Eigenschaften, indem der Wasserstoff abgebunden wird und vermehrt Deckschichtkomponenten entstehen.

Die Magnesiumlegierung kann schmelzmetallurgisch, pulvermetallurgisch oder durch mechanisches Legieren zu einem Imp-

lantat ausgebildet werden oder durch Metallspritz-/Sinter-
tertechniken auf vorgefertigte Implantate appliziert wer-
den. Die Werkstoffe können im guß- oder thermomechanisch
behandelten Zustand als Implantat verwendet werden. Eine
5 Erhöhung der mechanischen und/oder korrosiven Gebrauchsei-
genschaften tritt durch ein sequentielles Strangpressen,
Homogenisieren und Auslagern auf. Die Implantate können
darüber hinaus durch spanende oder formgebende Bearbeitung
wie beispielsweise durch Drehen, Schmieden oder Stanzen
10 hergestellt werden.

Die Erfindung nutzt die Seltenerdmetalle, die als Gruppe
stark ähnelnde mechanische und korrosive Eigenschaften auf-
weisen und in die Legierung übertragen. Hier werden exem-
15 plarisch die Legierungskomponenten Cer, das als Repräsen-
tant der Cer-basierten Mischmetalle ist, und Yttrium ver-
wendet, da diese in der Gegenwart die höchste wirtschaftli-
che Verfügbarkeit aufweisen. Jedes andere Seltenerden-
Element reagiert jedoch vergleichbar. Die Seltenerden bil-
20 den bei Korrosion Hydroxide, exemplarisch $\text{Ce}(\text{OH})_3$, Aluminium
bildet Spinelle wie MgAl_2O_4 , Magnesium bildet eine MgO
und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Deckschicht aus. Durch den Zuschlag von Lithium
werden diese Deckschichtkomponenten im angehobenen pH der
Doppelschicht thermodynamisch stabiler und es werden weite-
25 re Deckschichtkomponenten wie z.B. $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder CeAlO_3
thermodynamisch erst möglich und stabil. Eine Anreicherung
der Deckschicht durch mehr Komponenten führt zu einer Ver-
dichtung, die zum einen die zugeigenspannungsbehaftete
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Deckschicht entspannt und durch die Verdichtung das
30 Diffundieren von Mg reduziert. Durch weniger Mg in der Dop-
pelschicht korrodiert das Implantat weniger, es entsteht
weniger Wasserstoff. Durch weniger Wasserstoff wird das
Implantat körperverträglicher und der pH-Wert bleibt auf
höherem Niveau. So bleiben die z.T. pH-abhängigen Deck-

schichtkomponenten intakt und reduzieren die Korrosionsrate.

Die erfindungsgemäße Magnesiumlegierung kann in Form von
5 chirurgischen Befestigungsdrähten unterschiedlicher Dicke,
die auch aus Einzeldrähten geflochten sein können, von
Schrauben insbesondere für die Hand- und Fußchirurgie sowie
in der traumatologischen und orthopädischen Knochen- und
Gelenkchirurgie insbesondere als Interferenzschrauben
10 (Kreuzbandchirurgie) sowie als Naht- und Ankersystem zur
Fixierung von Muskeln, Sehnen, Menisken, Gelenklippen (z.B.
Acetabulum, Glenoid), Fascien, Periost und Knochen verwen-
det werden. Desweiteren kann die Magnesiumlegierung für
Platten, Stifte, Knöpfe oder Cerclagen Verwendung finden.

15 In einer weiteren Anwendungsmöglichkeit können aus der er-
findungsgemäßen Magnesiumlegierung Wund- oder Bruchnetze
oder Wund- oder Bruchfolien hergestellt werden. Die Her-
stellung kann durch gegenseitiges Verbinden dünner Drähte
20 oder durch Ausstanzen dünner Bleche erfolgen.

Darüber hinaus kann chirurgisches Nahtmaterial, insbesonde-
re Wundklammern beispielsweise für Klammernahtgeräte, aus
der Magnesiumlegierung bestehen.

25 Implantate mit einer Implantatbeschichtung mit der erfin-
dungsgemäßen Magnesiumlegierung können insbesondere für
Implantate mit Knochenkontakt Verwendung finden. Für die
Aufbringung der Beschichtung können an sich bekannte Ver-
fahren, z.B. thermisches Spritzen (Lichtbogen und Plasma),
30 PVD (= physical vapor deposition), CVD (= chemical vapor
deposition) oder Co-Strangpressen Anwendung finden.

Um die Verträglichkeit für den menschlichen oder tierischen Körper zu erhöhen, enthält die erfindungsgemäße Magnesiumlegierung kein Cadmium, d.h. sie ist cadmiumfrei.

- 5 Wenn die erfindungsgemäße Magnesiumlegierung für Prothesen oder Prothesenteile verwendet wird, ist der Vorteil gegeben, daß die Implantate nach dem Anwachsen des Knochens und dem dadurch gegebenen Erreichen der Sekundärstabilität re-
sorbiert werden können, so daß der natürliche Kraftfluß in-
10 nerhalb des Knochens nicht behindert wird.

Im folgenden erfolgt eine Beschreibung der Wirkungen der einzelnen Legierungskomponenten für die Legierungen vom Typ MgYSE und vom Typ MgLiAlSE, wobei SE, Seltenerden von Ce
15 dominiert werden, so dass die Diskussion bzgl. SE an Hand von Ce exemplarisch geführt wird.

Al, Aluminium: Al-Zuschläge wirken sowohl gegen Korrosion in Freibewitterung als auch in Elektrolyten. Bei atmosphä-
20 rischer Komplexbelastung weist Al-legiertes Mg im Vergleich zu Mg-Mn oder Mg-Fe geringere Deckschichtstärken auf. Geringere Oxidationsraten können mit vergleichsweise dichteren Deckschichten und somit einem gesteigertem Korrosionswiderstand einhergehen. Aufgrund der hohen Löslichkeit von
25 11,8 at% lässt sich das Gefüge über die Erstarrungsgeschwindigkeit stark modifizieren. Durch hohe Abkühlraten werden homogene Gefüge mit erhöhtem Korrosionswiderstand durch reduzierte Seigerung, Kornfeinung und weniger Lokalelemente erzeugt, bei niedrigen Abkühlungsraten entsteht
30 ein heterogenes, gröber ausscheidungsdurchsetztes Gefüge. Im Allgemeinen sind jedoch heterogene Gefüge und somit Mikrolokalelemente zu vermeiden. In $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -gesättigter 3 % NaCl-Lösung werden auf $\text{MgAl}_3,5$ mas% bzw. MgAl_{10} mas% neben $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $3\text{Mg}(\text{CO})_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ auch Cl^- , CO_3^{2-} , O^{2-} und

OH⁻ auch Al³⁺-Ionen detektiert, wobei die Al³⁺-Ionen-Konzentration mit der Korrosionszeit ansteigt. Al³⁺-Ionen verstärken die Deckschichtbildung nicht nur über Bildung des Spinells MgAl₂O₄ Magnesiumaluminat, sondern auch weil
5 das dreiwertige Kation die o.g. Anionen zwecks Ladungsausgleich in der Deckschicht bindet. Dabei fungieren die Al-reichen Ausscheidungen aufgrund ihres höheren Korrosionswiderstandes als Korrosionsbarrieren, weil die aluminiumreichen Oberflächenbereiche Mischoxide spenden. Eine
10 MgAl₉Zn₁ (AZ91) weist in 5 % NaCl-Lösung im Gusszustand einen um Faktor 3 geringeren Korrosionswiderstand als das homogenisierte, gleichmäßig angereicherte Gefüge auf. Durch Auslagern werden eutektische Mg-Al-Ausscheidungen gebildet und der Korrosionswiderstand verdoppelt. Mit steigendem Al-
15 Gehalt nimmt die Deckschichtstärke ab, da durch die Anreicherung mit Al-Kationen die Mg-Auflösung, mit der die deckschichtbildende Mg(OH)₂-Bildung einhergeht, reduziert wird. Es ist davon auszugehen, dass sich ab 4 mas% Al die Struktur und Stabilität des korrosionsschützenden Al₂O₃ nicht
20 mehr ändert, dieses wird in MgO als MgO·Al₂O₃ integriert. MgO·Al₂O₃ ist jedoch nicht dem stöchiometrisch identischen MgAl₂O₄ gleichzusetzen: MgO·Al₂O₃-Elementarzelle: (B1·(D5₁, D5₆, H1₁)) ≠ MgAl₂O₄-Elementarzelle (H1₁). Mit steigendem Al-Gehalt der Mg-Legierung nimmt der Al₂O₃-Anteil in der
25 Deckschicht und somit der Korrosionswiderstand zu. Durch Al-Zuschläge wird die intermetallische Korrosion reduziert. Die korrosionsfördernde Affinität von Al zu Fe, die den Fe-Grenzwert absenkt und zur Bildung von kathodischem Fe₃Al mit $E_{5-NaCl}^0 = -0,498$ mV führt, kann durch Mn-Zuschläge, un-
30 abhängig von Sand- oder Druckguss kompensiert werden. Hohe Al-Gehalte bewirken eine Verschiebung der Maximalgrenzwerte für AZ91 (MgAl₉Zn₁) aus Druckguss für Fe auf 50 ppm, Ni auf 15 ppm und Cu auf 300 ppm. Allgemein kann die wichtigste

Legierungskomponente des Magnesiums als korrosionsschützend in Gehalten von 1...9 mas% angesehen werden.

Li, Lithium: Die Entwicklung des Systems Mg-Li reicht bis
5 1910 zurück. In der zweiten Periode der Magnesiumentwicklung werden hochlithiumhaltige MgLi14 mas%-Basissysteme (MgLi38 at%) genutzt. Diese zeichnen sich durch eine Dichte von 1,4 g/cm³ und aufgrund der bei 30 at% kubisch raumzentrierten Gefügestruktur durch ein hohes Umformvermögen aus,
10 was zur Herstellung von Blechen z.B. der Legierung MgLi12Al1 mas% (LA141) führt. Dieser superleichte Werkstoff wird nicht ungeschützt eingesetzt und das Korrosionsverhalten ist aufgrund der Legierungskomponente Li chemisch und elektrochemisch unbefriedigend und wird insgesamt als
15 schlecht bewertet wird. Proben dieses Werkstoffes LAE141 laufen im Gusszustand bereits nach kurzer Zeit von vier Wochen dunkel an und zeigen nach rund einem halben Jahr das erste Chipping-Off (Abplatzen von plattenförmigen Segmenten des Volumens). Jedoch verringern Li-Zuschläge bis 10 mas%
20 den Korrosionsangriff in 5 % NaCl-Lösung. In kochendem Wasser oder in Wasserdampf ist der Korrosionswiderstand umgekehrt proportional zum Li-Gehalt. Die Luftfeuchtigkeit spielt eine wesentliche Rolle bei der Korrosion von MgLi14 mas%, deren Korrosionswiderstand sich aber hier
25 durch 1 mas% Al steigern lässt. Für Freibewitterung in urbanem, kontinentalem Seeklima weist MgLi40Al3Zn0,3 at%, homogenisiert mit (400°C/30min/Öl), dem geringen Korrosionsangriff auf, der einer AM20 recht nahe kommt: Die Riefen der spanenden Bearbeitung sind nach drei Monaten noch
30 sichtbar, die Oberfläche glänzt schwach und schwarz. Nach 12 Monaten ist die Oberfläche der homogenisierten MgLi40Al3Zn0,3 at% zerrüttet. Für Li- und höher Al-haltige Mg-Werkstoffe ist die um 700 mV edlere AlLi-Phase korrosionskritisch, deren Volumenanteil durch das Homogenisieren

reduziert wird. In synthetischem Meerwasser zeigt
MgLi40Ca0,8 im Gusszustand die geringsten elektrochemischen
Korrosionsraten. Chemisch und elektrochemisch alkalisieren-
des Li verschiebt den pH-Wert in der Doppelschicht in den
5 Stabilitätsbereich von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ auf $\text{pH} > 11,5$. Die $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -
Deckschicht wird in Demonstratorsystemen auf MgLi40 at%-
Basis um die Legierungskomponenten Al, Zn oder Ca erwei-
tert. Neben der grundsätzlichen Steigerung des Korrosions-
widerstandes durch Mischoxide können Systeme
10 MgLi40Al3Zn1 at% oder MgLi40Ca0,1 at% in 0,01 M H_2SO_4 -
Lösung bzw. MgLi40Al3Zn1 at% in CO_2 -begastem Leitungswasser
einen gegenüber AZ91 (MgAl9Zn1) gesteigerten Korrosionswi-
derstand aufweisen.

15 Die Legierungskomponente Li gilt als duktilitätssteigernd
und korrosionsbeschleunigend. Insbesondere mit der Legie-
rungskomponente Al im Zusammenspiel sind Systeme Mg-Li-Al
durch die Bildung der stark korrosionsfördernden AlLi-Phase
ungeschützt technisch nicht einsetzbar, ihre Verwendung
20 bleibt auf Grund des aufwendigen Korrosionsschutzes auf mi-
litärische Bereich beschränkt.

Seltenerden, SE, hier exemplarisch Ce: Die Lanthanoide wer-
den als Seltenerden, Seltenerdmetalle oder Mischmetalle be-
25 zeichnet. Die Seltenerden umfassen die Elemente der PSE-
Ordnungszahlen 57...71 sowie Sc und Y, welche jedoch aus
legierungstechnischer Sicht eine andere Stellung einnehmen
und daher in ASTM-Nomenklatur und Diskussion unterschieden
werden. Die Oxide werden Seltenerden oder Seltene Erden
30 (SE, engl. RE bzw. HRE) genannt. Die Gruppenzusammenfassung
erfolgt wegen stark ähnlicher chemischer und metallurgi-
scher Eigenschaften, die in ähnlicher Weise auf Legierungen
übertragen werden. Die freien Korrosionspotentiale der Sel-

tenerden liegen in der Nähe von Mg, so dass ein Legieren von Mg nicht von vornherein als kritisch zu bewerten wäre. Cer-Zuschläge verringern jedoch die Korrosionsbeständigkeit. Für Mg-Al-Systeme erhöhen Ce-Zuschläge, die auf der Masseloberfläche als hellblauer bis violetter Glanz sichtbar sind, die Korrosionsbeständigkeit, unabhängig davon, ob Ce in einer Al-Ce-Ausscheidung, vgl. Al, oder homogenisiert (410°C/16h/Wasser) angeboten wird. Die dreilagige Deckschichttopographie des Systems Mg-Al wird durch Ce-Zuschlag Al-reicher und dehydriert, wodurch der Widerstand gegen den Durchtritt von Kationen steigt. Der Minimalgrenzwert für einen korrosionsschützenden Al-Gehalt wird durch Seltenerden, hier Ce abgesenkt. Ce ist die dominierende Komponente der Ce-basierten RE: 50 mas% Ce, 25 mas% La, 20 mas% Nd und 3 mas% Pr. Für Mg-Legierungen, die in Mg(OH)₂-gesättigter 5 % NaCl-Lösung korrodieren, wird der Korrosionsangriff insbesondere durch Nd abgesenkt. Nd zählt zur Gruppe der HRE, der Seltenerden mit höherer relativer Atommasse. Eine Mg-Y-Nd-Zr-Legierung hat dieselbe Korrosionsrate wie die technische Referenzlegierung MgAl₉Zn₁ (AZ91), weist jedoch eine geringere Lochtiefe auf. Dieses Phänomen wird mit einer SE-angereicherten Mg(OH)₂-Deckschicht erklärt. Auch Mg-Gd-Y-Zr zeigt einen guten Korrosionswiderstand. Y und Nd werden zum korrosionsschützenden Legieren empfohlen:

25 MgDy₁₀Nd₃Zr_{0,4} mas% hat einer MgAl₉Zn₁ (AZ91D) vergleichbare Korrosionseigenschaften.

Y, Yttrium: Als Seltenerde weist Y ähnliche Korrosionseigenschaften wie SE auf: Bei einer maximalen Mischkristalllöslichkeit von 12,5 mas% für Y in Mg wird aber durch das Zulegieren von steigenden Y-Gehalten zu MgZn₂ die Korrosionsrate in Flusswasser bis Y < 4 mas% auf ein Plateau doppelt so hoch wie MgZn₂ angehoben, anschließend nimmt die Korrosionsrate stetig zu, für MgZn₂Y₁₂ ist die Korrosions-

rate um Faktor 9 größer. Dies wird auf die steigende Durchsetzung des Mg-Zn-MK mit Mg_xY_z -Phasen zurückgeführt.

Kombination der Legierungssysteme

5

Die Übertragung des korrosionsschützenden Einflusses von Lithium in eine technische Legierung ist nicht nur unter korrosionsspezifischen Gesichtspunkten interessant. Der seigerungshemmende, korrosionswiderstands- und duktilitätssteigernde Li-Einfluss wird auf Mg-Al-SE-Systeme (AE) übertragen, da Aluminium zu Seltenen Erden eine höhere Affinität als zu Lithium aufweist. In anderen Fällen ist durch den Zuschlag von Li zu Mg-Al-Systemen die Bildung einer korrosionssteigernden AlLi-Phase zu erwarten. Diese würde nicht nur durch ihren kathodischen Charakter, sondern auch durch den Entzug von Al aus dem Mischkristall den Korrosionswiderstand senken. Andererseits kann Li nicht nur die natürliche Deckschicht $Mg(OH)_2$, sondern auch $SE(OH)_3$ und $SEAlO_3$ als weitere Deckschichtkomponenten durch die Dynamische Alkalisierung stabilisieren.

10
15
20

Die folgenden Ausführungen betreffen AE-Systeme mit gestuften Li-Gehalten: AE42, LAE242, LAE342, LAE442 und LAE542, wobei 12 at% Li aufgerundet 4 mas% entsprechen. Die Werkstoffe LAE452 und LAE472 werden auf Basis von Versuchen zum korrosionsschützenden Legieren 4 mas% Li und auf Basis der Kenntnisse von AM- und AZ-Systemen zur Gefügeausbildung in Abhängigkeit des Al-Gehaltes 7 mas% Al verwenden, wobei der Grenzwert für Al unter Berücksichtigung der Kornfeinung durch SE höher als die allgemein anzunehmenden 5 mas% liegt. Ein Maximierung des Al-Gehalts ist jedoch unter dem Aspekt der Deckschichtverdichtung mit Magnesiumaluminat anzustreben.

25
30

Mit Zunahme der Li-Komponente steigt die elektrochemische Korrosionsrate des AE-Systems bei gleichbleibendem Al-Gehalt von 4 mas% initial leicht an. Die makroskopischen Befunde der Korrosionsproben nach 200 h in synthetischem Meerwasser zeigen jedoch, dass die erhöhten Korrosionsraten von LAE542 und LAE452 durch einen erhöhten Angriff im Nahbereich der neutralen Faser des Gussbolzens und somit durch Entmischungen zu begründen sind.

Der metallische Glanz kann darauf zurückgeführt werden, dass gegenüber der Li-freien Variante, die als Deckschichtkomponenten $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgAl_2O_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ (letzteres nur bei mittleren pH-Werten) und $\text{Ce}(\text{OH})_3$ aufweisen, als weitere CeAlO_3 durch die von der Li-Konzentration abhängige pH-Wertanhebung stabilisiert wird. Durch den angehobenen pH-Wert wird das $\text{Al}(\text{OH})_3$ instabil, dies ist aber erwünscht, da das gesamte Aluminium in Aluminate übergeht. Durch die Steigerung des Al-Gehalts von 4 mas% über 5 mas% auf 7 mas% wird zum einen die Ausscheidungsdurchsetzung erwartungsgemäß drastisch erhöht sowie die Art der Ausscheidungen verändert. Zum anderen wird eine deutliche Verringerung der elektrochemischen Korrosionsrate erzielt. Das hochlegierte LAE472-System ergibt das korrosionsstabilste System.

Die thermomechanische Modifikation der LAE472 erfolgt aufeinander aufbauend als Gießen, Homogenisieren, Strangpressen und Auslagern. Im Gusszustand ist der Mg-Li-MK von großflächigen Kolonien der $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ -Phase durchsetzt. Das Homogenisieren soll nicht nur Ausscheidungen und Eigenspannungen durch das Kokillengießen reduzieren, sondern darüber hinaus definierte Homogenisierungs- und Auslagerungszustände einstellen. Das Homogenisieren wird für die Modellwerkstoffe mit (350 °C/4 h/Öl) durchgeführt, wobei die Halbzeuge in eine Wärmebehandlungsfolie eingeschlagen werden, die die Verdampfung reduziert, um das Ausdiffundieren von Li-

thium zu vermindern. Aufgrund der starken Ausscheidungs-
durchsetzung kann das Gefüge einer LAE472 nicht vollkommen
wie einer LAE442 homogenisiert und somit von Mikrolokal-
elementen bereinigt werden. Durch die Wärmebehandlung wird
5 jedoch nicht ein Großteil der Ausscheidungen in die Matrix
aufgesogen, sondern durch Koagulation eine deutliche Ver-
größerung und verstärkte Ausscheidungsdurchsetzung des Ge-
füges eingestellt. Entsprechend den Prinzipien des korrosi-
onsschützenden Legierens sinkt somit der Korrosionswider-
10 stand der homogenisierten LAE472 vs. LAE442 im Gusszustand.

Die thermomechanische Behandlung besteht aus zwei Schrit-
ten: einer halbstündige Vorwärmung bei 350°C und anschlie-
ßendem Voll-Vorwärts-Fließpressen bei 300°C.

15 Durch das Strangpressen kommt es im Gefüge zu erneuten Aus-
scheidungen, die wiederum die mechanischen Eigenschaften
und den Korrosionswiderstand beeinflussen. Durch ein erneu-
tes Auslagern (180 °C/16 h/Öl) wird die Ausscheidungen
gleichmäßig verteilt. Der Ausscheidungsanteil der globula-
20 ren Al_2Ce - und lamellaren Al_4Ce -Phasen bleibt unverändert,
das Korn wird jedoch feiner. Die Korrosionsrate der LAE472
ist im Gusszustand mit 0,04 mm/a in diesem Proben-Durchgang
maximal, jedoch deutlich unter der Größenordnung des Aus-
gangswerkstoffes MgAl_4SE_2 mas% mit 0,2 mm/a. Die Korrosi-
25 onsraten der wärmebehandelten Werkstoffe weisen auf ein
weiteres Modell des korrosionsschützenden Legierens hin:
Nicht die falsch homogenisierte und somit nicht lokalele-
mentbefreite LAE72 weist die niedrigste Korrosionsrate auf,
sondern die stranggepresste und durch Auslagerung mit fei-
30 nen Lokalkathoden durchsetzte LAE472 mit 0,025 mm/a. Die
definierte Durchsetzung der Matrix mit edleren Phasen, so-
genannten lokalen Kathoden, einem weiteren Prinzip des kor-

rosionsschützenden Legierens, führt zu einer Steigerung des Korrosionswiderstandes gegenüber dem Gußzustand.

Allen LAE472-Systemen ist im elektrochemischen Korrosionsversuch im aggressiven Medium des synthetischen Meerwassers
5 gemein, dass sie zum einen extrem geringe Korrosionsraten aufweisen, zum anderen kinetisch nicht stabilisiert sind: Die Korrosionsraten nehmen über der Zeit zu. Dieses Charakteristikum weisen die LAE-Systeme bis maximal 4 mas% Al für die Untersuchungsdauer von 200 h nicht auf. Diese Differenz
10 erlaubt eine Klassifizierung in beschleunigt und „nur„ korrodierende Implantatwerkstoffe, weil die hier dargestellten Korrosionsraten in vivo proportional größer ausfallen.

Die Übertragung der Deckschichtbildung unter Beteiligung
15 von Seltenerden, hier Ce, führte auf die empirische Untersuchung des Korrosionswiderstandes von Mg-Y-SE- (WE)-Legierungen als Implantatwerkstoff in-vivo. Die Ergebnisse bestätigten auch hier den korrosionshemmenden Effekt von Ce, wobei diese Legierungen eine höherer Festigkeit und ge-
20 ringere Duktilität aufweisen. Auf Grund der unkritischen Konstitution der Zweistoffsysteme kann nach den Regeln der Metallurgie und Metallphysik abgeleitet werden, dass eine weitere Erhöhung des Seltenerden-Anteils den Korrosionswiderstand weiter erhöht.

25

Patentansprüche

1. Medizinisches Implantat für den menschlichen und tierischen Körper, das zumindest teilweise aus einer Magnesiumlegierung besteht, die Anteile von Seltenerdmetallen und Lithium enthält.
5
2. Medizinisches Implantat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Magnesiumlegierung Lithium in einem Anteil von 0,01 bis 7 mas%,
10 Aluminium in einem Anteil von 0,01 bis 16 mas% und Seltenerdmetalle in einem Anteil von 0,01 bis 8 mas% enthält.
3. Medizinisches Implantat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Seltenerdmetalle Cer und/oder Neodym und/oder Praseodym Verwendung finden.
15
4. Medizinisches Implantat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Magnesiumlegierung Yttrium in einem Anteil von 0,01 bis 7 mas% enthält.
20
5. Medizinisches Implantat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Magnesiumlegierung gemäß der Formel $MgLi_4Al_4SE_2$ mas% zusammengesetzt ist,
25 wobei SE ein Seltenerdmetall ist.

6. Medizinisches Implantat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Magnesiumlegierung gemäß der Formel $\text{MgY}_4\text{SE}_3\text{Li}_{2,4}$ mas% zusammengesetzt ist, wobei SE ein Seltenerdmetall ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/06375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61L27/04 A61L27/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 03515 A (HAUSDORF GERD ;MEYER JOERG (DE); HEUBLEIN BERND (DE)) 28 January 1999 (1999-01-28) page 5 claims 1,8,10	1-6
A	DE 20 10 841 A (DANNOEHL W) 23 September 1971 (1971-09-23) page 1 page 3, paragraphs 1,2 page 4, paragraph 2 claim 2	1-4
A	EP 0 719 870 A (SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO LTD) 3 July 1996 (1996-07-03) column 1, line 22-45 claim 1	1,3

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 2002

Date of mailing of the international search report

13/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Böhm, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06375

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 765 947 A (SANTOKU METAL IND) 2 April 1997 (1997-04-02) claim 1 -----	1,3
A	DE 197 31 021 A (MEYER JOERG) 21 January 1999 (1999-01-21) column 2, line 30-63 column 3, line 34-47 claim 4 -----	1
A	US 4 126 242 A (YAJIMA SEISHI ET AL) 21 November 1978 (1978-11-21) column 1, line 34-68 claim 1 -----	1,3,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06375

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9903515	A	28-01-1999	DE 19731021 A1 AU 9154198 A WO 9903515 A2 EP 0923389 A2 JP 2001511049 T US 2002004060 A1	21-01-1999 10-02-1999 28-01-1999 23-06-1999 07-08-2001 10-01-2002
DE 2010841	A	23-09-1971	DE 2010841 A1 AT 320999 B AT 331053 B AT 579673 A FR 2084320 A5 GB 1354363 A GB 1354873 A JP 55022544 B NO 134561 B NO 131513 B SU 505344 A3	23-09-1971 10-03-1975 10-08-1976 15-10-1975 17-12-1971 05-06-1974 05-06-1974 17-06-1980 26-07-1976 03-03-1975 28-02-1976
EP 0719870	A	03-07-1996	CN 1128412 A ,B DE 69516383 D1 DE 69516383 T2 EP 0719870 A1 HU 73269 A2 JP 9118941 A RU 2110365 C1 US 5679130 A	07-08-1996 25-05-2000 21-09-2000 03-07-1996 29-07-1996 06-05-1997 10-05-1998 21-10-1997
EP 0765947	A	02-04-1997	AT 207132 T DE 69615976 D1 DE 69615976 T2 EP 0765947 A1 KR 216305 B1 US 5817222 A CN 1149891 A ,B WO 9631633 A1	15-11-2001 22-11-2001 04-04-2002 02-04-1997 16-08-1999 06-10-1998 14-05-1997 10-10-1996
DE 19731021	A	21-01-1999	DE 19731021 A1 AU 9154198 A WO 9903515 A2 EP 0923389 A2 JP 2001511049 T US 2002004060 A1	21-01-1999 10-02-1999 28-01-1999 23-06-1999 07-08-2001 10-01-2002
US 4126242	A	21-11-1978	JP 1146066 C JP 51134303 A JP 57045817 B JP 1103577 C JP 51010109 A JP 56052105 B DE 2531406 A1 FR 2278781 A1 GB 1514230 A	12-05-1983 20-11-1976 30-09-1982 16-07-1982 27-01-1976 10-12-1981 29-01-1976 13-02-1976 14-06-1978

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ☐ nationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/06375

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61L27/04 A61L27/58

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 03515 A (HAUSDORF GERD ; MEYER JOERG (DE); HEUBLEIN BERND (DE)) 28. Januar 1999 (1999-01-28) Seite 5 Ansprüche 1,8,10	1-6
A	DE 20 10 841 A (DANNOEHL W) 23. September 1971 (1971-09-23) Seite 1 Seite 3, Absätze 1,2 Seite 4, Absatz 2 Anspruch 2	1-4
A	EP 0 719 870 A (SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO LTD) 3. Juli 1996 (1996-07-03) Spalte 1, Zeile 22-45 Anspruch 1	1,3
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. September 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/09/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Böhm, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

It  ionales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06375

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 765 947 A (SANTOKU METAL IND) 2. April 1997 (1997-04-02) Anspruch 1 -----	1,3
A	DE 197 31 021 A (MEYER JOERG) 21. Januar 1999 (1999-01-21) Spalte 2, Zeile 30-63 Spalte 3, Zeile 34-47 Anspruch 4 -----	1
A	US 4 126 242 A (YAJIMA SEISHI ET AL) 21. November 1978 (1978-11-21) Spalte 1, Zeile 34-68 Anspruch 1 -----	1,3,4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I nales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06375

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9903515	A	28-01-1999	DE 19731021 A1 21-01-1999
		AU 9154198 A 10-02-1999	
		WO 9903515 A2 28-01-1999	
		EP 0923389 A2 23-06-1999	
		JP 2001511049 T 07-08-2001	
		US 2002004060 A1 10-01-2002	
DE 2010841	A	23-09-1971	DE 2010841 A1 23-09-1971
		AT 320999 B 10-03-1975	
		AT 331053 B 10-08-1976	
		AT 579673 A 15-10-1975	
		FR 2084320 A5 17-12-1971	
		GB 1354363 A 05-06-1974	
		GB 1354873 A 05-06-1974	
		JP 55022544 B 17-06-1980	
		NO 134561 B 26-07-1976	
		NO 131513 B 03-03-1975	
		SU 505344 A3 28-02-1976	
EP 0719870	A	03-07-1996	CN 1128412 A ,B 07-08-1996
		DE 69516383 D1 25-05-2000	
		DE 69516383 T2 21-09-2000	
		EP 0719870 A1 03-07-1996	
		HU 73269 A2 29-07-1996	
		JP 9118941 A 06-05-1997	
		RU 2110365 C1 10-05-1998	
		US 5679130 A 21-10-1997	
EP 0765947	A	02-04-1997	AT 207132 T 15-11-2001
		DE 69615976 D1 22-11-2001	
		DE 69615976 T2 04-04-2002	
		EP 0765947 A1 02-04-1997	
		KR 216305 B1 16-08-1999	
		US 5817222 A 06-10-1998	
		CN 1149891 A ,B 14-05-1997	
		WO 9631633 A1 10-10-1996	
DE 19731021	A	21-01-1999	DE 19731021 A1 21-01-1999
		AU 9154198 A 10-02-1999	
		WO 9903515 A2 28-01-1999	
		EP 0923389 A2 23-06-1999	
		JP 2001511049 T 07-08-2001	
		US 2002004060 A1 10-01-2002	
US 4126242	A	21-11-1978	JP 1146066 C 12-05-1983
		JP 51134303 A 20-11-1976	
		JP 57045817 B 30-09-1982	
		JP 1103577 C 16-07-1982	
		JP 51010109 A 27-01-1976	
		JP 56052105 B 10-12-1981	
		DE 2531406 A1 29-01-1976	
		FR 2278781 A1 13-02-1976	
		GB 1514230 A 14-06-1978	